

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 780 612

(21) N° d'enregistrement national :

98 08521

(51) Int Cl⁷ : A 01 N 25/02, A 01 N 47/10, C 11 C 3/04

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.07.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.01.00 Bulletin 00/01.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : MILIUS ALAIN, GAUVRIT CHRISTIAN, MULLER THOMAS et OKORI NATHALIE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCESSES GEORGES CLAUDE.

(54) PROCÉDÉ DE TRAITEMENT PHYTOSANITAIRE PAR ABSORPTION FOLIAIRE METTANT EN OEUVRE UNE ASSOCIATION ENTRE UN PRINCIPE ACTIF ET UNE HUILE MODIFIÉE ET NOUVELLE ASSOCIATION POUR LA MISE EN OEUVRE DUDIT PROCÉDÉ.

(57) L'invention a pour objet un procédé de traitement phytosanitaire par absorption foliaire, caractérisé en ce qu'il met en oeuvre une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire et au moins une huile modifiée, une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire, au moins une huile végétale modifiée et au moins une huile non modifiée ainsi qu'une huile végétale à x % de glycérol alkoxylée.

FR 2 780 612 - A1



L'invention a pour objet un procédé de traitement phytosanitaire par absorption foliaire, mettant en œuvre une association entre un principe actif et une huile modifiée et une nouvelle association pour la mise en œuvre dudit procédé.

L'emploi d'huiles est très répandu dans le domaine phytosanitaire ; elles sont utilisées soit comme adjuvants à des formulations, pour accroître l'efficacité des matières actives, soit en tant que co-formulant. La plupart des huiles utilisées sont d'origine pétrolière et sont formulées avec des agents tensioactifs à noyaux aromatiques tels que les alkyl phénols éthoxyrés. Or, les agents tensioactifs à noyau aromatique ne sont pas rapidement biodégradables et nuisent aux écosystèmes. Pour cette raison, l'utilisation de l'huile de colza ou d'esters méthyliques de l'huile de colza se développe aujourd'hui ; cependant cette huile est difficile à formuler, elle est un moins bon solvant du principe actif que les huiles d'origine pétrolière et, comme elle ne possède pas de propriétés tensioactives intrinsèques, elle doit être mise en œuvre en association avec des agents tensioactifs à noyau aromatique. Dans la demande internationale de brevet, publiée sous le numéro WO 96/22109, les esters d'acides gras éthoxylés sont décrits comme composés auto-émulsionnables utilisables dans des formulations de principes actifs phytosanitaires tels que l'éthéphon ou le chlorprophame ; cependant rien n'est écrit, ni suggéré, sur l'activité des compositions résultant cette association. Or, la pénétration du principe actif phytosanitaire dans la plante s'effectue, soit au niveau des feuilles, par absorption foliaire, soit au niveau des racines, par absorption radiculaire ; on sait de plus que l'absorption foliaire d'un principe actif est souvent difficile ; on a observé, qu'après soixante douze heures, jusqu'à 95% du principe actif n'est toujours pas absorbé par la plante. Une période de pluie consécutive au traitement d'une culture risque donc d'induire une pollution du site, tandis qu'une période d'ensoleillement peut provoquer la dégradation du principe actif. Les travaux de C. Gauvrit et F. Cabanne [Pesticide Science, 37, 147-153 (1993)], ont récemment permis de mettre en évidence que l'augmentation de l'efficacité des herbicides en présence d'huiles, est attribuée à un étalement des gouttelettes déposées à la surface des feuilles, et à une meilleure pénétration foliaire du principe actif herbicide. Cependant, ces effets, pour les huiles utilisées à ce jour, ne se manifestent de manière notable, que sur les plantes à cires cuticulaires cristallines, telles que par exemples les graminées, alors que sur les cires cuticulaires amorphes des dicotylédones, les effets de ces huiles sont plus modestes [C. Urvoy, M. Pollacsek et C. Gauvrit, Weed Research, 32, 375-383 (1992) ; I. Serre, F. Cabanne et C. Gauvrit, Medelingen van de Faculteit Land-

bouwwetenschappen Rijksuniversiteit Gent 58/3a, 795-802 (1993)] . En partant de l'hypothèse que les huiles peuvent augmenter la pénétration foliaire des produits en agissant sur la disponibilité des matières actives à la surface de la feuille et sur la mobilité des matières dans la barrière de diffusion que constitue la cuticule végétale [I. Serre, thèse de l'Université de Grenoble 5 (1996) ; I. Serre, F. Cabanne et C. Gauvrit, British Crop Protection Conference 7B-3, 807-812 (1996)], la demanderesse a donc cherché à mettre au point un procédé de traitement phytosanitaire par absorption foliaire qui permette, en peu de temps, un taux d'absorption élevé du principe actif par la plante tout en limitant les nuisances vis à vis des écosystèmes, par la mise en œuvre d'une composition suffisamment efficace en tant que solvant du principe actif et suffisamment stable dans le temps pour être commercialisable .

L'invention a pour objet un procédé de traitement phytosanitaire par absorption foliaire, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire et au moins une huile modifiée .

Par huile modifiée, on désigne, soit les huiles alkoxyliées et notamment les huiles éthoxylées et/ou propoxylées, soit les esters alkyliques alkoxyliés des huiles et notamment les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique, linéaire ou ramifié, éthoxylés et/ou propoxylés desdites huiles . Selon un aspect particulier de la présente invention, les huiles éthoxylées ou les esters alkyliques éthoxylés d'huiles végétales, ont chacun un nombre d'oxyde d'éthylène, appelé par la suite indice d'OE, compris entre 1 et 50 .

Les huiles modifiées utilisées, dans le cadre de la présente invention, peuvent être d'origine minérale, végétale ou animale . Parmi les huiles modifiées d'origine minérale, que l'on peut mettre en œuvre dans le procédé tel que défini précédemment, il y a notamment les huiles modifiées d'origine pétrolière ; parmi les huiles modifiées d'origine animale, que l'on peut mettre en œuvre dans le procédé tel que défini précédemment, il y a notamment l'huile de suif modifiée ; parmi les huiles modifiées d'origine végétale que l'on peut mettre en œuvre dans le procédé tel que défini précédemment, il y a, par exemple, les huiles modifiées de tournesol, de lin, de ricin, de soja, de maïs, d'arachide, de coprah, d'olive, de palme, de palme hydrogénée ou de colza .

Par au moins une huile modifiée, on indique que la composition mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, peut comprendre soit une seule, soit un mélange de plusieurs huiles modifiées ; dans le dernier cas il peut s'agir d'un mélange d'huiles modifiées de

même origine ou d'un mélange d'huiles modifiées d'origines différentes .

Par traitement phytosanitaire, on entend dans le cadre de la présente invention, de préférence un traitement fongicide, insecticide ou herbicide .

Selon une variante particulière du procédé tel que défini précédemment, la composition phytosanitaire mise en œuvre contient au moins une huile végétale modifiée, seule ou en mélange avec une ou plusieurs huiles modifiées de même origine ou d'origines différentes .

Selon une autre variante particulière du procédé tel que défini précédemment, la composition phytosanitaire mise en œuvre contient en outre une huile végétale non modifiée ou un mélange d'huiles végétales non modifiées . Par huile végétale non modifiée, on entend les huiles végétales ou leurs esters alkyliques, tels que par exemple, les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié .

Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire, au moins une huile végétale modifiée et au moins une huile non modifiée .

L'huile non modifiée comprise dans la composition précédente est une huile d'origine végétale, animale ou minérale . Par huile non modifiée, on entend les huiles ou leurs esters alkyliques, tels que par exemple, les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié .

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition telle que définie précédemment dans laquelle l'huile ou le mélange d'huiles non modifiées est d'origine végétale et est de préférence choisie parmi les huiles de tournesol, de lin, de ricin, de soja, de maïs, d'arachide, de coprah, d'olive, de palme, de palme hydrogénée ou de colza .

Par huile végétale modifiée, on désigne soit les huiles végétales alkoxyliées et notamment les huiles végétales éthoxylées et/ou propoxylées, soit les esters alkyliques alkoxyliés des huiles et notamment les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylés et/ou propoxylés . Selon un aspect particulier de la présente invention, les huiles éthoxylées ou les esters alkyliques éthoxylés d'huiles végétales, ont chacun un nombre d'oxyde d'éthylène, appelé par la suite indice d'OE, compris entre 1 et 50 .

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition telle que définie précédemment qui comprend au moins un ester méthylique éthoxylé d'une huile végétale ayant un indice d'OE compris entre 1 et 4, plus particulièrement égal à 1 ou 2 et au moins une huile

non modifiée . Selon un aspect tout particulier de la présente invention, la composition comprend un ester méthylique éthoxylé d'une huile végétale et la même huile végétale non modifiée. Le rapport pondéral, ester d'huile végétale éthoxylée / huile végétale non modifiée, est en général compris entre 1/50 et 50/1 et plus particulièrement entre 1/9 et 9/1 .

5 L'invention a aussi plus particulièrement pour objet une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire, au moins une huile végétale éthoxylée ayant un indice d'OE compris entre 10 et 40 et plus particulièrement supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 30, et au moins une huile non modifiée . Selon un aspect tout particulier de la présente invention, la composition, telle que définie précédemment, comprend une huile végétale éthoxylée, et la même huile végétale non modifiée. Le rapport pondéral l'huile végétale éthoxylée / huile non modifiée est généralement compris entre 1/50 et 50/1 et plus particulièremen-
10 t entre 1/9 et 9/1 .

15 Pour améliorer sa tenue au froid, l'huile alkoxylée peut être préparée en incorporant, avant son alkoxylation, de 1% à 10% en poids de glycérol . Ce problème peut être également résolu en associant dans une même composition, une huile végétale alkoxylée telle que définie précédemment et un ester alkylique alkoxylé d'huile végétale, tel que défini précédemment, et plus particulièrement un ester méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylé et/ou propoxylé d'une huile végétale et, plus particulièrement, en associant une huile végétale éthoxylée ayant un indice d'OE compris entre 10 et 40 et de
20 préférence supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 30, avec un ester méthylique éthoxylé d'une huile végétale ayant un indice d'OE compris entre 1 et 4, de préférence égal à 1 ou 2 . Selon un dernier aspect de la présente invention celle-ci a pour objet une huile végétale modifiée susceptible d'être obtenue par mélange, en présence d'un catalyseur basique, de 1 à 10 parties de glycérol pour 100 parties d'une huile végétale non modifiée choisie parmi l'huile de tournesol, l'huile de lin, l'huile de ricin, l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile d'arachide,
25 l'huile de coprah, l'huile d'olive, l'huile de palme, ou l'huile de palme hydrogénée, puis en alkoxylant le mélange résultant; et plus particulièrement une huile végétale modifiée telle que définie précédemment, pour laquelle le degrés d'éthoxylation moyen est environ supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 15, et inférieur ou égal à 40, et de préférence égal à 30, de préférence supérieur ou égal à 15, et inférieur ou égal à 40, et de préférence inférieur ou égal à 30 . Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 : PREPARATION D'HUILES MODIFIEES**A) Préparation d'esters méthyliques éthoxylés d'huile de colza**

A partir de l'ester méthylique d'huile de colza, par réaction, pendant 45 minutes environ à 180°C, avec la quantité d'oxyde d'éthylène nécessaire à l'obtention du rapport molaire désiré, sous une pression de 4,5 bars, en présence d'un catalyseur basique, puis refroidissement et neutralisation du catalyseur, les esters méthyliques d'huiles de colza éthoxylés suivants ont été préparés :

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4
6	6
7	8

10

B) Préparation d'huiles de colza à 2% glycérol éthoxylées

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe précédent, en présence de 2% en poids de glycérol, sur l'huile de colza, on obtient les huiles de colza à 2 % de glycérol éthoxylées suivantes :

15

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION
8	15
9	20
10	25

C) Préparation d'huiles de colza à x% de glycérol éthoxylées

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe précédent, sur l'huile de

colza en présence de quantités variables de glycérol, on obtient les huiles de colza à x% de glycérol éthoxylées suivantes :

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION	% GLYCEROL
11	20	1
12	20	2
13	20	5
14	20	10
15	0	2
16	3	2
17	6	2
18	10	2
19	20	2
20	30	2
21	40	2

5

D) Préparation d'huiles de lin à 2% de glycérol éthoxylées

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe A en présence de 2% en poids de glycérol, sur l'huile de lin, on obtient les huiles de lin à 2% de glycérol éthoxylées suivantes :

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION	% GLYCEROL
22	0	2
23	10	2
24	20	2
25	30	2
26	40	2

E) Préparation d'esters méthyliques éthoxylés d'huile de tournesol

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe précédent, sur l'ester méthylique d'huile de tournesol, on obtient les esters méthyliques éthoxylés d'huile de tournesol suivants :

5

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION
27	2

F) Préparation d'huiles de tournesol à 4% de glycérol éthoxylées

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe A en présence de 4% en poids de glycérol, sur l'huile de tournesol, on obtient les huiles de tournesol à 4% de glycérol 10 éthoxylées suivantes :

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION	% GLYCEROL
28	0	4
29	1	4
30	3	4
31	6	4
32	10	4
33	20	4
34	30	4
35	40	4

G) Préparation d'huiles de maïs à 2% de glycerol éthoxylées

En mettant en œuvre le procédé d'éthoxylation décrit au paragraphe A en présence de 2% en 15 poids de glycérol, sur l'huile de maïs, on obtient les huiles de maïs à 2% de glycérol éthoxylées suivantes :

COMPOSE	INDICE D'ETHOXYLATION	% GLYCEROL
36	0	2
37	10	2
38	20	2
39	30	2
40	40	2

EXEMPLE 2 : EVALUATION PHYSICO-CHIMIQUE DES HUILES MODIFIEES

Les solubilités dans l'eau et dans une solution aqueuse à 10% en poids de lauryl éther sulfate de sodium, le pouvoir émulsionnant le pouvoir auto-émulsionnant et le pouvoir mouillant ont été évalués selon des méthodes classiques, pour chacune des huiles modifiées préparées. Il en résulte que les composés 2, 3, 8 à 13, 19 à 21, 24 à 27, 33 à 35 et 38 à 40 sont plus appropriés que les autres à la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention.

10 **EXEMPLE 3 : ETUDE DE LA CAPACITE DES HUILES VEGETALES MODIFIEES
A STIMULER LA PENETRATION FOLIAIRE D'UN PRINCIPE ACTIF
PHYTOSANITAIRE.**

15 A) Compositions de phenmédiphame

On a comparé la pénétration dans les feuilles d'orge (*Hordeum vulgare*), du phenmédiphame, qui un herbicide ayant un point de fusion élevé (supérieur à 100°C) dénommé 3-[(méthoxy carbonyl) amino] phényle (3-méthylphényle) carbamate, seul ou en association avec des huiles modifiées, suivant le mode opératoire suivant:
 Le phenmédiphame marqué au carbone 14 est mis en solution (42 bq μL^{-1}), en présence ou en
 20 l'absence d'huiles végétales modifiées (environ 10nM), dans l'acétone; solvant qui n'affecte pas les cires cuticulaires et qui, en s'évaporant rapidement, n'interfère pas avec le processus de pénétration. Dix gouttes sont appliquées sur la surface adaxiale de la première feuille . Au bout de 0, 4, 6, 24 ou 72 heures, le produit non pénétré est lavé par 0,5mL d'acétone et la radioac-

tivité mesurée par scintillation liquide. La radioactivité présente dans la feuille traitée et dans le reste de la plante est déterminée dans le dioxyde de carbone obtenu après combustion du tissu. Les résultats, exprimés en pourcentage de principe actif ayant pénétré dans la feuille sont exposées dans le tableau suivant :

5

COMPOSITION	PENETRATION FOLIAIRE A :		
	06 HEURES	24 HEURES	72 HEURES
PHENMEDIPHAME SEUL			<10%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 36	~45%	~80%	~80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 37	~40%	~60%	~70%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 38	~25%	~50%	~55%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 39	~20%	~40%	~55%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 40	~10%	~30%	~40%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 22	~75%	>80%	>80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 23	~40%	~70%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 24	~20%	~50%	~55%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 25	~20%	~50%	~50%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 26	~10%	~40%	~35%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 15	~65%	~80%	>90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 16	~60%	~75%	~80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 17	~55%	~70%	~80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 18	~50%	~70%	~80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 19	~25%	~55%	~70%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 20	~25%	~55%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 21	~15%	~45%	~65%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 28	~80%	~75%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 29	~80%	~85%	~90%

		PENETRATION FOLIAIRE A :		
COMPOSITION		06 HEURES	24 HEURES	72 HEURES
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 30		~80%	~85%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 31		~60%	~65%	~60%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 32		~60%	~75%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 33		~35%	~55%	~60%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 34		~35%	~60%	~65%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 35		~30%	~50%	~60%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 11		~50%	~75%	~80%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 12		~50%	~75%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 13		~50%	~75%	~70%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 14		~50%	~75%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 27		>80%	~85%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 1		~95%	~90%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 2		~90%	~90%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 3		~85%	~90%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 4		~80%	~85%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 5		~80%	~85%	~90%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 6		~75%	~75%	~75%
PHENMEDIPHAME + COMPOSE 7		~65%	~75%	~80%

B)-Compositions de 2,4-D

On a comparé la pénétration dans les feuilles d'orge (*Hordeum vulgare*), du 2,4-D ou acide (2,4-dichloro phén oxy) acétique, qui est un herbicide à fonction acide carboxylique fortement dissociée, seul ou en association avec des huiles modifiées, suivant le mode opératoire décrit au paragraphe précédent .

On obtient les résultats suivants :

PENETRATION FOLIAIRE A :			
COMPOSITION	06 HEURES	24 HEURES	72 HEURES
2,4-D SEUL	-	10%	15%
2,4-D + COMPOSE 15	-	>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 16	-	>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 17	-	>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 18		>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 19		>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 20		>70%	>80%
2,4-D + COMPOSE 21		>70%	>80%

- 5 Ces résultats démontrent l'intérêt qu'il y a, à associer une ou plusieurs huiles modifiées avec un principe actif anionique et/ou à haut point de fusion ($>100^{\circ}\text{C}$) , pour un traitement phytosanitaire par absorption foliaire.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement phytosanitaire par absorption foliaire, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire et au moins une huile modifiée .
2. Procédé tel que défini à la revendication 1, dans lequel la composition mise en œuvre comprend au moins une huile modifiée choisie, soit parmi les huiles éthoxylées et/ou propoxylées, ou soit parmi les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylés et/ou propoxylés d'huiles .
3. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la composition mise en œuvre comprend au moins une huile éthoxylée, ou au moins un ester méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylé d'huiles, chacun ayant un indice d'OE compris entre 1 et 50 .
4. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la composition mise en œuvre comprend au moins une ou plusieurs huiles modifiées d'origine végétale choisie parmi les huiles modifiées de tournesol, de lin, de ricin, de soja, de maïs, d'arachide, de coprah, d'olive, de palme, de palme hydrogénée ou de colza .
5. Procédé tel que défini à la revendication 4, dans lequel la composition mise en œuvre contient en outre une huile végétale ou un mélange d'huiles végétales .
6. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le principe actif est un herbicide.
7. Composition comprenant au moins un principe actif phytosanitaire, au moins une huile végétale modifiée et au moins une huile non modifiée
8. Composition telle que définie à la revendication 7, dans laquelle l'huile non modifiée ou le mélange d'huiles non modifiées est d'origine végétale et est de préférence choisi parmi les huiles de tournesol, de lin, de ricin, de soja, de maïs, d'arachide, de coprah, d'olive, de palme, de palme hydrogénée ou de colza .
9. Composition telle que définie à l'une des revendications 7 ou 8, dans laquelle l'huile végétale modifiée ou le mélange d'huiles végétales modifiées est choisi parmi les huiles végétales éthoxylées et/ou propoxylées, ou les esters méthylique, éthylique, propylique linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylés et/ou propoxylés d'huiles végétales .

10. Composition telle que définie à la revendication 9, dans laquelle l'huile végétale modifiée est un ester méthylique éthoxylé ayant un indice d'OE compris entre 1 et 4, plus particulièrement égal à 1 ou 2.

11. Composition telle que définie à la revendication 10, dans laquelle l'huile végétale modifiée est au moins une huile végétale éthoxylée ayant un indice d'OE compris entre 10 et 40 et plus particulièrement supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 30.

12. Composition, telle que définie à l'une des revendications 7 à 11, dans laquelle l'huile végétale modifiée et l'huile végétale non modifiée sont issues du même végétal.

13. Composition, telle que définie à l'une des revendications 7 à 12, dans laquelle le rapport pondéral : huile végétale modifiée / huile non modifiée, est compris entre 1/50 et 50/1 et plus particulièrement entre 1/9 et 9/1.

14. Composition, telle que définie à l'une des revendications 7 à 13 dont les huiles modifiées sont susceptibles d'être obtenues par mélange, en présence d'un catalyseur basique, de 1 à 10 parties de glycérol pour 100 parties d'huiles non modifiées, puis par alkoxylation du mélange résultant.

15. Composition, telle que définie à l'une des revendications 7 à 14 comprenant au moins une huile végétale alkoxylée et au moins un ester alkylque alkoxylé d'huile végétale, plus particulièrement comprenant un ester méthylique, éthylique, propylque linéaire ou ramifié, ou butylique linéaire ou ramifié, éthoxylé et/ou propoxylé d'une huile végétale et une huile végétale éthoxylée et/ou propoxylée, et tout particulièrement comprenant un ester méthylique éthoxylé d'une huile végétale ayant un indice d'OE compris entre 1 et 4, et de préférence égal à 1 ou 2 et une huile végétale éthoxylée ayant un indice d'OE compris entre 10 et 40 et de préférence supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 30.

16. Huile végétale modifiée susceptible d'être obtenue par mélange, en présence d'un catalyseur basique, de 1 à 10 parties de glycérol pour 100 parties d'une huile végétale non modifiée choisie parmi l'huile de tournesol, l'huile de lin, l'huile de ricin, l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile d'arachide, l'huile de coprah, l'huile d'olive, l'huile de palme, ou l'huile de palme hydrogénée, puis par alkoxylation du mélange résultant;

17. Huile végétale modifiée telle que définie à la revendication 16, pour laquelle le degrés d'éthoxylation moyen est environ supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 15, et inférieur ou égal à 40, et de préférence inférieur ou égal à 30.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 558539
FR 9808521

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 92 06596 A (CHEVRON RES & TECH) 30 avril 1992 * page 1, ligne 3 - ligne 7 * * page 2, ligne 9 - ligne 18 * * page 3, ligne 9 - ligne 16 * * page 6, ligne 16 - ligne 25 * * page 7, ligne 32 * ---	1-4,6
X	US*4 557 751 A (RONNING PATRICIA M ET AL) 10 décembre 1985 * colonne 2, ligne 18 - ligne 36 * * colonne 2, ligne 57 - colonne 3, ligne 18 * * colonne 5; tableau I *	1-4,6
Y	---	1,4,5, 7-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14 novembre 1985 & JP 60 132904 A (ISHIHARA), 16 juillet 1985 * abrégé *	1,2,4-9, 13
Y	---	1,4,5, 7-15
D,X	WO 96 22109 A (SEPPIC SA ; TROUVE GERARD (FR)) 25 juillet 1996 * page 1, ligne 2 - ligne 5 * * page 2, ligne 21 - page 4, ligne 20 * * page 5, ligne 3 - ligne 11 * * page 6, ligne 9 - ligne 13 * * page 10; exemple 2 *	16,17
Y	-----	7-15
1	Date d'achèvement de la recherche 26 mars 1999	Examinateur Lamers, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

